

2/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013157043

WPI Acc No: 2000-328916/200028

XRAM Acc No: C00-099648

Vinyl polymers containing reactive functional groups in a high ratio
at

the molecular chain ends for use as material for curable compositions

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF)

Inventor: KITANO K; NAKAGAWA Y

Number of Countries: 023 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200020468	A1	20000413	WO 99JP5556	A	19991008	200028 B
JP 2000186112	A	20000704	JP 99288692	A	19991008	200037
EP 1179545	A1	20020213	EP 99969960	A	19991008	200219
			WO 99JP5556	A	19991008	
EP 1179545	B1	20050601	EP 99969960	A	19991008	200541
			WO 99JP5556	A	19991008	
DE 69925644	E	20050707	DE 99625644	A	19991008	200545
			EP 99969960	A	19991008	
			WO 99JP5556	A	19991008	
US 6933350	B1	20050823	WO 99JP5556	A	19991008	200556
			US 2001807069	A	20010711	
US 20050203204	A1	20050915	WO 99JP5556	A	19991008	200561
			US 2001807069	A	20010711	
			US 2005115258	A	20050427	

Priority Applications (No Type Date): JP 98292675 A 19981015; JP
98285796 A

19981008

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 200020468	A1	J	67	C08F-008/00	
--------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): CA CN US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LU

MC NL PT SE

JP 2000186112	A		28	C08F-008/00	
---------------	---	--	----	-------------	--

EP 1179545	A1	E		C08F-008/00	Based on patent WO 200020468
------------	----	---	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI

LU MC NL PT SE

EP 1179545	B1	E		C08F-008/00	Based on patent WO 200020468
------------	----	---	--	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): BE DE FR GB

DE 69925644	E			C08F-008/00	Based on patent EP 1179545
-------------	---	--	--	-------------	----------------------------

Based on patent WO 200020468

US 6933350	B1			C08F-008/42	Based on patent WO 200020468
------------	----	--	--	-------------	------------------------------

US 20050203204	A1			C08J-003/28	Div ex application WO 99JP5556
----------------	----	--	--	-------------	--------------------------------

Div ex application US 2001807069

Abstract (Basic): WO 200020468 A1

NOVELTY - Vinyl polymers containing reactive functional groups
in a

high ratio at the molecular chain ends for use as material for curable compositions.

DETAILED DESCRIPTION - The vinyl polymer (a) contains at least one

group of formula (1).

$-Z-R-CR_1=CR_2 R_3$ (1)

Z=O, S, NR' or 1-20C divalent organic group;

R=1-20C monovalent hydrocarbon group;

R=CO or 1-20C divalent organic group;

R₁, R₂=H or 1-20C monovalent organic group;

R₃=1-20C monovalent organic group.

USE - The vinyl polymer composition is suitably used as a material

for coating agents.

ADVANTAGE - The vinyl polymer composition is polymerizable with light or heat. The cured vinyl polymer composition has good weatherability.

pp; 67 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - Preferred group: The above mentioned organic group contained in (1) comprises C, H and 0 - 2 O atoms, or a hydrocarbon group.

In (1) R₃ is an aryl or a vinyl group. Group (1) is of formula (1').

$O-CO-CR_1=CR_2 R_3$ (1')

R₁, R₂=H or 1-20C monovalent organic group;

R₃=1-20C monovalent organic group;

R₁ and R₂ are independently H or CH₃ (1) or (1').

The main chain of the vinyl polymer (a) comprises (meth)acrylic polymer, acrylate ester polymer or styrene polymer, which is produced

by a living radical polymerization, by an atom-transfer radical polymerization or using a chain-transferring agent. Preferred catalyst

: The catalyst used in the atom-transfer radical polymerization is a

metal complex of Cu, Ni, Ru or Fe, with Cu being preferable.

Preferred

process : The vinyl polymer (a) is produced by substituting a halogen

atom of the vinyl polymer (b) having halogen atom(s) at the end(s) of

the molecule with a compound of formula (2).

$M+O--CO-CR_1=CR_2R_3$ (2)

R₁, R₂=H or 1-20C monovalent organic group;

R₃=1-20C monovalent organic group;

M+=alkali metal or NH₄

The end group containing halogen atoms of the vinyl polymer (b) is

represented by general formula (3).

$-CR_2R_2R_3X$ (3)

R₂₂, R₂₃=group bonded to the ethylenic unsaturated group of vinyl

monomers;

X=Cl, Br or I

The vinyl polymer (a) is produced by reacting a vinyl polymer
(c) having OH groups at the end of the molecule with a compound (4).

$X-CO-CR_1=CR_2R_3$ (4)

$R_1, R_2=H$, 1-20C monovalent organic group;

$R_3=1-20C$ monovalent organic group;

$X=Cl, Br$ or I .

Another process for producing the vinyl polymer (a) comprises reacting the vinyl polymer (c) having OH groups at the end of the molecule with a di-isocyanate compound and reacting the isocyanate group of the vinyl polymer with a compound (5).

$HO-Q-CO-CR_1=CR_2R_3$ (5)

R_1, R_2, R_3 =same as in (4);

$Q=2-20C$ divalent organic group

Another process comprises reacting a vinyl polymer having a
lasiinol

group at the end of the molecule with a silicone compound.

Preferred composition: The vinyl polymer composition further contains a photopolymerization initiator, a thermal polymerization initiator, a radical polymerizable monomer and/or oligomers.

Title Terms: VINYL; POLYMER; CONTAIN; REACT; FUNCTION; GROUP; HIGH; RATIO;

MOLECULAR; CHAIN; END; MATERIAL; CURE; COMPOSITION

Derwent Class: A18; G02

International Patent Class (Main): C08F-008/00; C08J-003/28

International Patent Class (Additional): C08F-004/06; C08F-004/40;

C08F-008/12; C08F-008/42; C08F-012/08; C08F-020/18; C08F-290/04;

C08F-299/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E01; A12-B01E; A12-B01G; G02-A02C; G02-A02D4;

G02-A05

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58; R00708 G0102
G0022

D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88; G0340-R G0339
G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89; H0000;

H0011-R

; H0180; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; M9999 M2153-R;

M9999

M2200; M9999 M2835; M9999 M2039; M9999 M2028; M9999 M2186;

M9999

M2299; M9999 M2813; L9999 L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2028;

L9999

L2039; L9999 L2186-R; L9999 L2200; L9999 L2835; L9999 L2299;

L9999

L2813; M9999 M2017; L9999 L2017; M9999 M2222-R; M9999 M2324;

M9999

M2824; L9999 L2824; M9999 M2073; K9847-R K9790; L9999 L2073;

P1741

; P0088 ; P1752

002 018; G0351-R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51
D53

D58 D63 D87 F41 F89; H0000; H0124-R; M9999 M2186; M9999 M2813;
L9999 L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2186-R; L9999 L2813; M9999
M2153-R; S9999 S1627 S1605; P0088

003 018; ND06; B9999 B4988-R B4977 B4740; K9483-R; K9676-R; Q9999
Q7114-R; B9999 B4728 B4568; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999
B3930-R
B3838 B3747
004 018; S- 6A 7A-R Cl 7A Br I-; H0157
005 018; D01 D12 D10 D19 D18 D31 D76 D53 D51 D59 D61-R D89 F36 F35
K-
1A; H0226
006 018; Cu 1B Tr Ni 8B Ru Fe; C999 C000-R; C999 C293
007 018; D01 D51-R; A999 A157-R; A999 A179 A157
008 018; R01084 D01 D11 D10 D50 D84 F70; A999 A475
009 018; R05050 D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76 D93 F48; A999 A157-
R
?

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト（参考）
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	
4/06		4/06	
4/40		4/40	
12/08		12/08	
20/18		20/18	
審査請求 未請求 請求項の数31 O L （全 28 頁） 最終頁に続く			

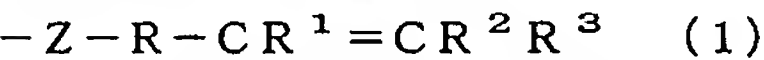
(21)出願番号	特願平11－288692	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成11年10月8日(1999.10.8)	(72)発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1－2－80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
(31)優先権主張番号	特願平10－285796	(72)発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1－2－80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
(32)優先日	平成10年10月8日(1998.10.8)	(74)代理人	100086586 弁理士 安富 康男 （外2名）
(33)優先権主張国	日本（J P）		
(31)優先権主張番号	特願平10－292675		
(32)優先日	平成10年10月15日(1998.10.15)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		

(54)【発明の名称】 重合体及び硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 分子鎖末端に反応性官能基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供する。

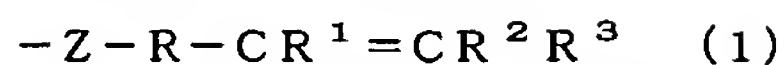
【解決手段】 一般式（1）



{式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR'基（R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基である）又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。Rは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。}で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体。また、上記ビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR'基(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基である)又は、炭素数1~20の2価の有機基を表す。Rは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数1~20の2価の有機基を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

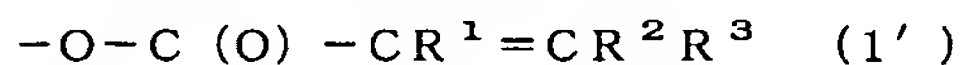
【請求項2】 一般式(1)中の有機基は、炭素原子、水素原子、及び0~2個の酸素原子から構成されるものである請求項1記載の重合体。

【請求項3】 一般式(1)中の有機基は、炭化水素基である請求項2記載の重合体。

【請求項4】 一般式(1)中のR³は、置換又は無置換のアリール基である請求項1、2又は3記載の重合体。

【請求項5】 一般式(1)中のR³は、置換又は無置換のビニル基である請求項1、2又は3記載の重合体。

【請求項6】 一般式(1)は、一般式(1')



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。)で表されるものである請求項1~5のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項7】 一般式(1)又は(1')中のR¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す請求項1~6のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項8】 主鎖が(メタ)アクリル系重合体である請求項1~7のいずれか1項に記載の重合体。

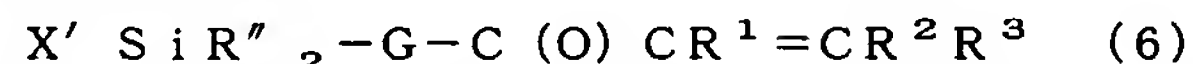
【請求項9】 主鎖がアクリル酸エステル系重合体である請求項8記載の重合体。

【請求項10】 主鎖がスチレン系重合体である請求項1~7のいずれか1項に記載の重合体。

【請求項11】 主鎖が、リビングラジカル重合により製造されたものである請求項1~10のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項12】 主鎖が、原子移動ラジカル重合により製造されたものである請求項11記載の重合体。

【請求項13】 原子移動ラジカル重合において触媒とする金属錯体が、銅、ニッケル、ルテニウム又は鉄の錯体である請求項12記載の重合体。

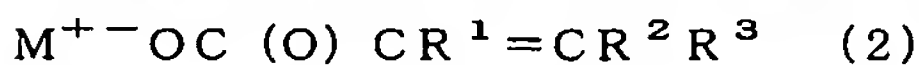


(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。R''は、炭素数1~14の炭化水素基又は炭素数1~10のハロゲン化炭

【請求項14】 金属錯体は、銅の錯体である請求項13記載の重合体。

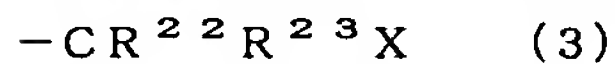
【請求項15】 主鎖が、連鎖移動剤を用いた重合により製造されたものである請求項1~10のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項16】 分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式(2)



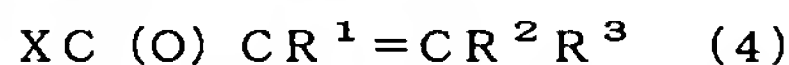
(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。M⁺は、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物で置換することにより製造される請求項1~15のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項17】 分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体のハロゲン含有末端は、一般式(3)



(式中、R²²及びR²³は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合していた基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)で表されるものである請求項16記載の重合体。

【請求項18】 分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式(4)



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又は水酸基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造される請求項1~15のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項19】 分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式(5)



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1~20の1価の有機基を表す。Qは、炭素数2~20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造される請求項1~15のいずれか一項に記載の重合体。

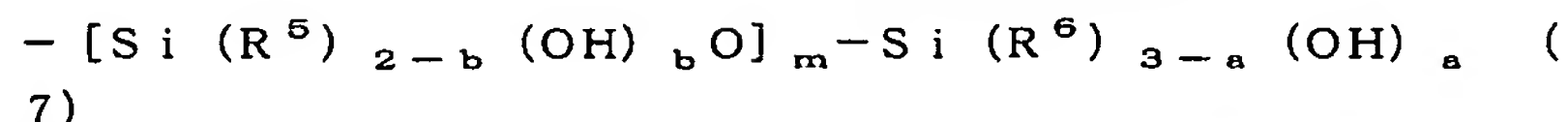
【請求項20】 少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体(11)に、一般式

(6)で表わされるケイ素化合物を反応させることにより製造される請求項1~15のいずれか一項に記載の重合体。

化水素基を表し、複数のR''は同じでも異なってもよい。X'は加水分解性基を表す。Gは、炭素数1~4のアルキレンオキシド基を表す。)

【請求項21】 一般式(6)中のGは、-CH₂O

—、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ である請求項20記載の重合体。



(式中、 R^5 および R^6 は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、若しくは炭素数7～20のアラルキル基、又は $(\text{R}')_3\text{Si}-$ (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^5 または R^6 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2又は3を示し、 b は0、1又は2を示す。 m は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

【請求項23】 一般式(7)中の m は0である請求項22記載の重合体。

【請求項24】 ビニル系重合体(II)は、末端に少なくとも一つのアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いてケイ素原子に結合した加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されるものである請求項20～23のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項25】 ケイ素原子に結合した加水分解性基及びヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物は、クロロジメチルシランである請求項24記載の重合体。

【請求項26】 請求項1～25のいずれか一項に記載の重合体を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項27】 更に光重合開始剤を含有し、光及び電子線の照射により硬化しうる請求項26記載の硬化性組成物。

【請求項28】 更に熱重合開始剤を含有し、加熱により硬化しうる請求項26記載の硬化性組成物。

【請求項29】 更に、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項26～28のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項30】 ラジカル重合性の基は、アクリル官能性基である請求項29記載の硬化性組成物。

【請求項31】 アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーは、数平均分子量が2000以下のものである請求項30記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に反応性官能基を有するビニル系重合体、及び該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【請求項22】 ビニル系重合体(II)のシラノール基は、一般式(7)で示されるものである請求項20又は21記載の重合体。

【従来の技術】分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0003】ビニル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている(例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報)。しかし、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0004】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることによる、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0005】また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0006】一方、ゴム弾性体を与え得る硬化性組成物は接着剤、シーラ材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応が起こるものに大別される。

【0007】しかし、上述した方法においては、重合体の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)は通常、2以上と広く、従っ

て、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

【0008】さらに、ラジカル重合活性のある（メタ）アクリロイル基を、ラジカル重合により重合されるビニル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端に（メタ）アクリロイル基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

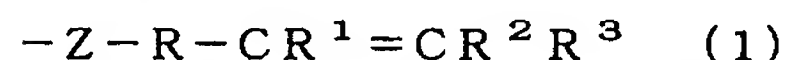
【0009】光硬化性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大いなる問題となっている。これを回避するために（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものは得られない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、分子鎖末端に反応性官能基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、一般式（1）



（式中、Zは、酸素原子、硫黄原子、NR'基（R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。）又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。Rはカルボニル基、直接結合、又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。R³は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。）で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体である。また本発明は、上記ビニル系重合体を含む硬化性組成物でもある。以下に本発明を詳述する。

【0012】

【発明の実施の形態】本明細書においては、この一般式（1）で表わされる基を、1分子あたり少なくとも1個、分子鎖末端に有するビニル系重合体を「重合体（1）」と表わすことがある。また、「有機基」としては特に限定されないが、炭素原子、水素原子、及び0～2個の酸素原子から構成されるものが好ましく、より好ましくは炭化水素基である。まず、以下に重合体（I）について説明する。

【0013】＜＜重合体（I）＞＞

＜一般式（1）で表わされる基の説明＞以下に、上記一般式（1）で表わされる基について説明する。

【0014】一般式（1）中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。このような炭素数1～20の1価の有機基を具体的に例示すると、 $-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)_2$ （nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下）等が挙げられる。このうち好ましいものは、水素原子、メチル基及びエチル基であり、より好ましくは水素原子及びメチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

【0015】一般式（1）中、R³は、炭素数1～20の1価の有機基を表す。R³を表す炭素数1～20の1価の有機基としては、上述した炭素1～20の1価の有機基のほか、不飽和基を有する有機基であってもよいし、芳香環を有する有機基であってもよい。好ましくは、重合体（I）を硬化性組成物とした時に、一般式（1）で表される基が光二量化反応や、重合反応などにより効率よく架橋反応をおこすことができるような有機基である。

【0016】このような観点から、R³は、アリール基又はビニル基であることが好ましい。なお、本明細書中、R³がアリール基である場合、一般式（1）で表される基を便宜上、桂皮酸系基と呼ぶことがある。また、R³がビニル基である場合、一般式（1）で表される基を便宜上、共役ジエン系基と呼ぶことがある。

【0017】上記アリール基は、置換基を有していてもよい。このような置換又は無置換のアリール基として具体的には、フェニル基、ビフェニル基又はナフチル基であり、これは、1～3個のC1～C4-アルキル基、C1～C4-アルコキシ基、ヒドロキシル基、フェノキシ基、アミノ基（C1～C4-アルキル基で、モノ又はジ置換されていてよい）、ハロゲン原子、ニトロ基又はメチレンジオキシ基等で置換されていてよく、その際、置換基は同じ又は異なっていてよい。

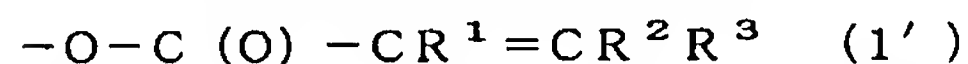
【0018】アリール基としては特に限定はされないが、次のものを挙げるができる。フェニル、o-、m-又はp-トリル、o-、m-又はp-エチルフェニル、o-、m-又はp-プロピルフェニル、m-又はp-クミル、o-、m-又はp-ブチルフェニル、m-又はp-イソブチルフェニル、m-又はp-s-ブチルフェニル、m-又はp-t-ブチルフェニル、2, 3

ー、2、4ー、2、5ー、2、6ー、3、4ー又は3、5ージメチルフェニル、メシチル、oー、mー又はpーメトキシフェニル、oー、mー又はpーエトキシフェニル、oー、mー又はpープロポキシフェニル、mー又はpーイソプロポキシフェニル、oーmー又はpーブトキシフェニル、mー又はpーイソブトキシフェニル、mー又はpーsーブトキシフェニル、mー又はpーtーブトキシフェニル、2、3ー、2、4ー、2、5ー、2、6ー、3、4ー又は3、5ージメトキシフェニル、oー、mー又はpーヒドロキシフェニル、2、3ー、2、4ー、2、5ー、2、6ー、3、4ー又は3、5ージヒドロキシフェニル、3ーヒドロキシー4ーメトキシフェニル、mー又はpーフェノキシフェニル、oー、mー又はpーアミノフェニル、oー、mー又はpー(Nーメチルアミノ)フェニル、oー、mー又はpー(N, Nージメチルアミノ)フェニル、oー、mー又はpーフルオルフェニル、oー、mー又はpークロルフェニル、2、4ージクロルフェニル、oー、mー又はpーブロムフェニル、oー、mー又はpーニトロフェニル、2、3ー又は3、4ーメチレンジオキシフェニル、2ー、3ー又は4ービフェニル及びαー又はβーナフチル等である。中でもフェニル基が好ましい。

【0019】 R^3 がビニル基の場合、ビニル基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては R^1 、 R^2 及び R^3 に関して上述したような炭素数1～20の1価の有機基を挙げることができる。 R^3 を表す置換又は無置換のビニル基として好ましいのは、無置換のビニル基、あるいは、メチル基を又はエチル基を置換基として有するビニル基である。特に好ましくは $-CH=CH-CH_3$ で表される置換ビニル基である。

【0020】一般式(1)中のZは、酸素原子、硫黄原子、 NR' 基(R' は炭素数1～20の1価の有機基を表す)又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。中でも酸素原子が好ましい。また、一般式(1)中のRは、カルボニル基、直接結合、又は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。中でも、カルボニル基が好ましい。

【0021】従って、一般式(1)は、下記一般式(1')で表されるものが好ましい。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上述したものと同様である。

【0022】一般式(1)で表される基は、重合体

(I)の1分子中に平均して1個未満であると十分な硬化物を得ることができない。十分な硬化物を得るためには、一般式(1)で表される基は、1分子中に平均して1.1個～5個有するものが好ましく、平均して1.2個～4個有するものがより好ましい。

【0023】<重合体(I)>重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)

アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-nープロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-nーブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tertーブチル、(メタ)アクリル酸-nーペンチル、(メタ)アクリル酸-nーヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-nーヘプチル、(メタ)アクリル酸-nーオクチル、(メタ)アクリル酸-2ーエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2ーメトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3ーメトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2ーヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2ーヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2ーアミノエチル、γー(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2ートリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロエチル-2ーパーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2ーパーフルオロメチル-2ーパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2ーパーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、αーメチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステ

ル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。

【0024】これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、スチレン系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を表す。

【0025】重合体(I)の分子量分布、すなわち重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0026】重合体(I)の分子量については特に制限はないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

【0027】<重合>本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過氧化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0028】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなると

いう問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0029】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0030】「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0031】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(Mw/Mnが1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0032】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0033】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0034】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ(Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化合物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

【0035】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0036】本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0037】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0038】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0039】次に、リビングラジカル重合について説明する。そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2,

5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミノオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

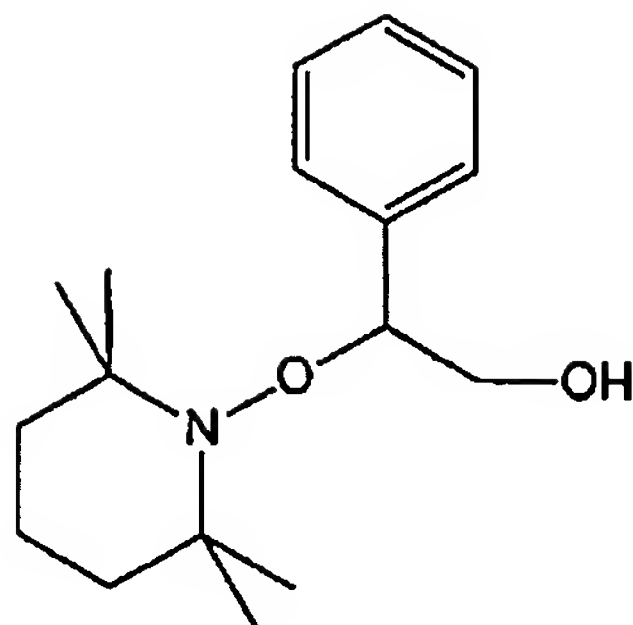
【0040】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

【0041】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0042】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0043】

【化1】

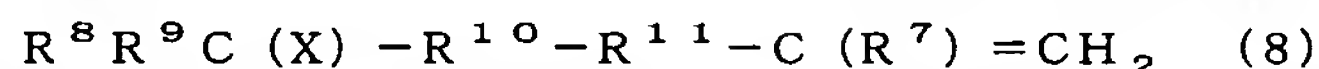


【0044】アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

【0045】上記のニトロキッド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0046】次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化合物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

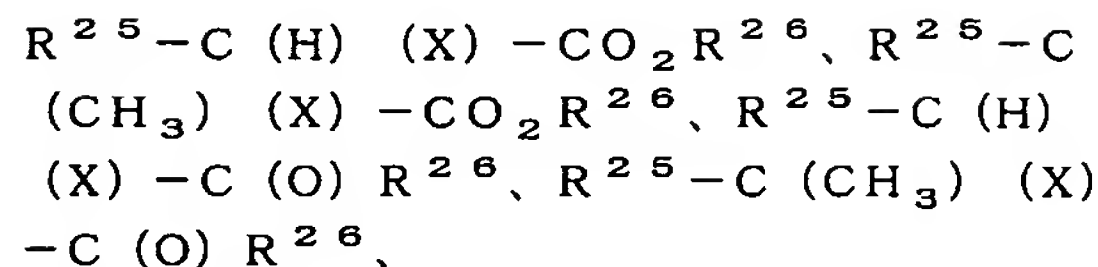
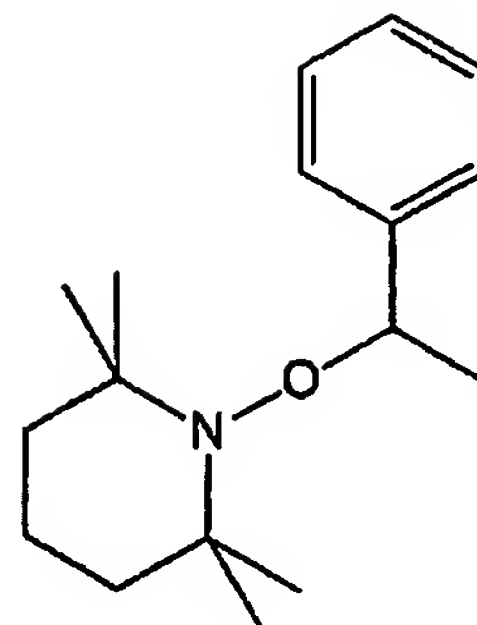
【0047】具体的に例示するならば、
 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)C$
 H_3 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$
 （ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



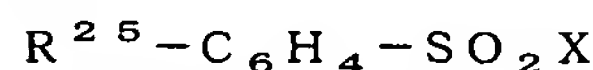
（式中、 R^7 は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、 R^8 、 R^9 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{10} は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{11} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

【0050】置換基 R^8 、 R^9 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^8 と R^9 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0051】一般式（8）で示される、アルケニル基を



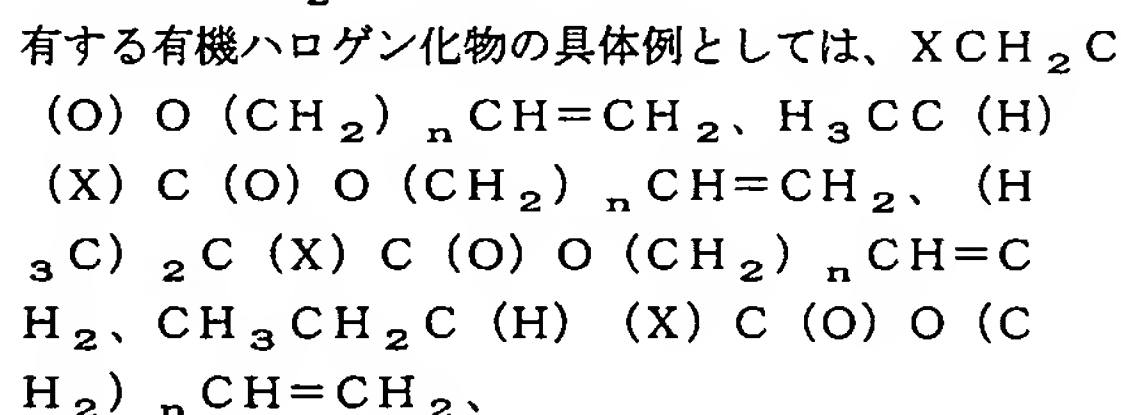
（式中、 R^{25} および R^{26} は同一または異なって、水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



（上記の各式において、 R^{25} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

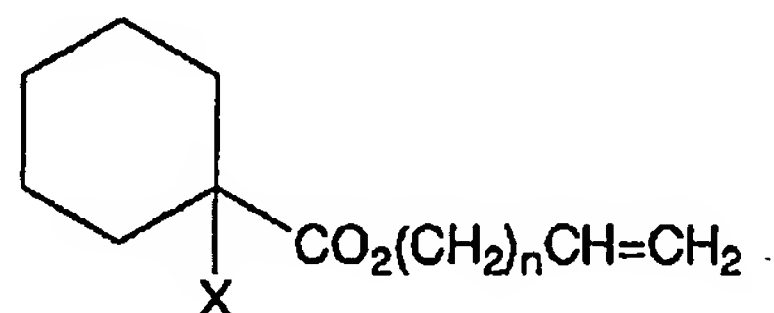
【0048】リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に当該官能基を、他方の主鎖末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0049】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては限定されず、例えば、一般式（8）に示す構造を有するものが例示される。



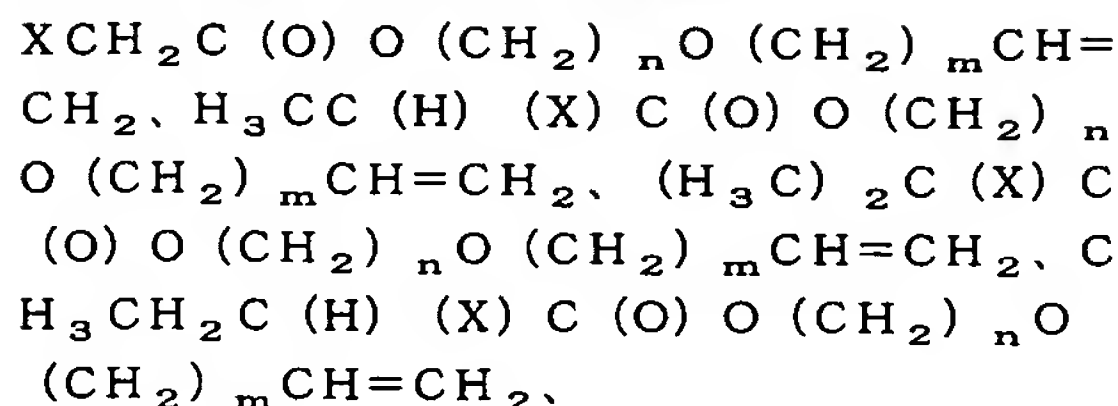
【0052】

【化2】



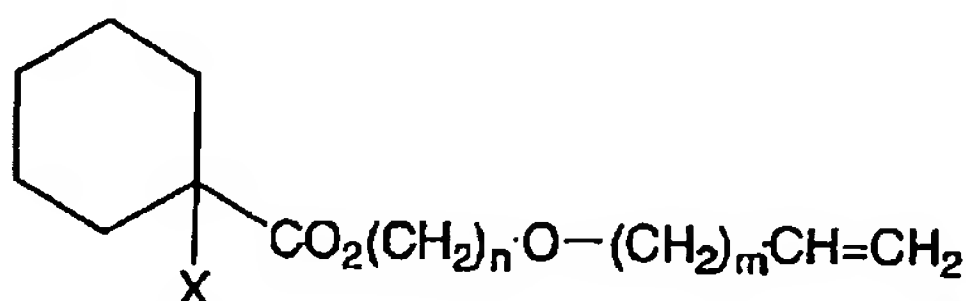
【0053】（上記の各式において、Xは塩素、臭素、

またはヨウ素、nは0～20の整数)



【0054】

【化3】



【0055】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

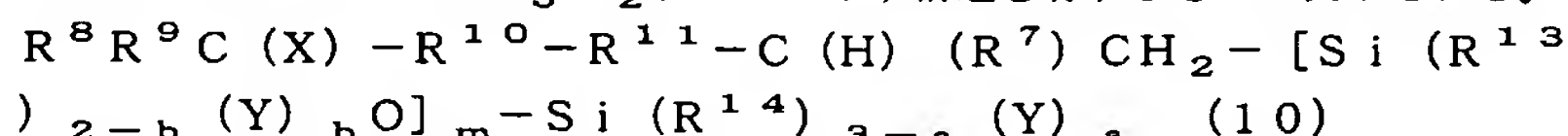
o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-H₂C=C(R⁷)-R¹¹-C(R⁸)(X)-R¹²-R⁹ (9)

(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、Xは上記に同じ、R¹²は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

【0057】R¹¹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹²としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹¹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹²としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0058】一般式(9)の化合物を具体的に例示するならば、CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、CH₂=CHC(H)(X)CH₃、CH₂=C(CH₃)C(H)(X)CH₃、CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH(CH₃)₂、



(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、Xは上記に同じ、R¹³、R¹⁴は、いずれも炭素数1～20の

(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

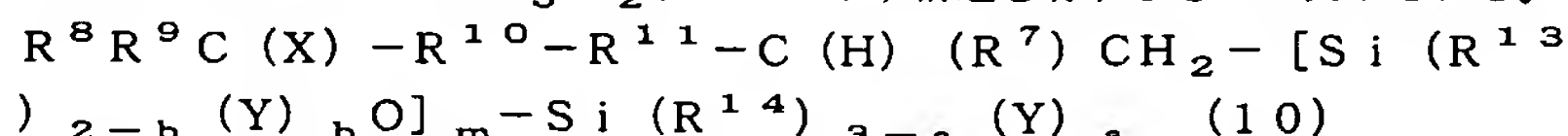
o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

【0056】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

CH₂=CHC(H)(X)C₆H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH₂C₆H₅、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(CH₂)₈C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CHCH₂C(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₂C(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0059】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-SO₂X、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-O-C₆H₄-SO₂X、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

【0060】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(10)に示す構造を有するものが例示される。

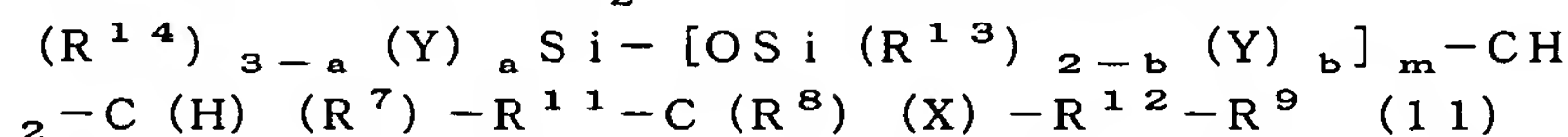


アルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭

化水素基であって、3個のR'は同一であつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹³またはR¹⁴が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb≥1であることを満足するものとする)

【0061】一般式(10)の化合物を具体的に例示するならば、XCH₂C(O)O(CH₂)_nSi(OCCH₃)₃、CH₃C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nSi(OCCH₃)₃、(CH₃)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nSi(OCCH₃)₃、XCH₂C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCCH₃)₂、CH₃C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCCH₃)₂、(CH₃)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCCH₃)₂、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)

XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCCH₃)₃、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCCH₃)₃、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCCH₃)₃、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCCH₃)₃、XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(CH₃)(OCCH₃)₂、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(CH₃)(OCCH₃)₂、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(CH₃)(OCCH₃)₂、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(CH₃)(OCCH₃)₂、



(式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

【0063】このような化合物を具体的に例示するならば、(CH₃O)₃SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)SiCH₂CH₂C(H)(X)C₆H₅、(CH₃O)₃Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₉C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₉

nO(CH₂)_m-Si(CH₃)(OCCH₃)₂、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCCH₃)₃、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

【0062】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(11)で示される構造を有するものが例示される。

C(H)(X)-CO₂R、(CH₃O)₃Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₃C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、(CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X)-C₆H₅、(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0064】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

HO-(CH₂)_n-OC(O)C(H)(R)(X)
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1~20の整数)

【0065】上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定され

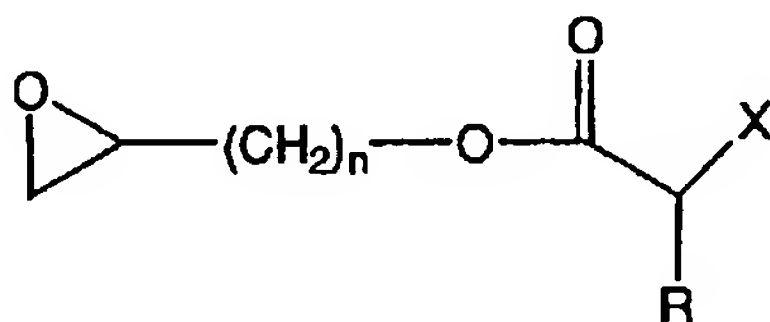


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、アラルキル基、nは1～20の整数)

【0066】上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0067】

【化4】



【0068】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリアル基、アラルキル基、nは1～20の整数)

【0069】この重合法を用いてビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いると、生長末端を2つ有する重合体を得られる。それらの具体例としては、o-, m-, p-XCH₂-C₆H₄-CH₂X、o-, m-, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-C(H)(X)CH₃、o-, m-, p-(CH₃)₂C(X)-C₆H₄-C(X)(CH₃)₂ (ただし、上記式中、C₆H₄はフェニレン基を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

RO₂C-C(H)(X)-(CH₂)_n-C(H)(X)-CO₂R、RO₂C-C(CH₃)(X)-(CH₂)_n-C(CH₃)(X)-CO₂R、RC(O)-C(H)(X)-(CH₂)_n-C(H)(X)-C(O)R、RC(O)-C(CH₃)(X)-(CH₂)_n-C(CH₃)(X)-C(O)R (上記式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリアル基またはアラルキル基を表す。nは0～20の整数を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を表す)

XCH₂-C(O)-CH₂X、H₃C-C(H)(X)-C(O)-C(H)(X)-CH₃、(H₃C)₂C(X)-C(O)-C(X)(CH₃)₂、C₆H₅C(H)(X)-(CH₂)_n-C(H)(X)C₆H₅ (上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す)

XCH₂CO₂-(CH₂)_n-OCOCH₂X、CH₃C(H)(X)CO₂-(CH₂)_n-OCOC(H)(X)CH₃、(CH₃)₂C(X)CO₂-(CH₂)_n-OCOC(X)(CH₃)₂ (上記式

ず、下記のようなものが例示される。

中、nは1～20の整数を表す)

XCH₂C(O)C(O)CH₂X、CH₃C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH₃、(CH₃)₂C(X)C(O)C(O)C(X)C(H₃)₂、o-, m-, p-XCH₂CO₂-C₆H₄-OCOCH₂X、o-, m-, p-CH₃C(H)(X)CO₂-C₆H₄-OCOC(H)(X)C(H₃)₂、o-, m-, p-(CH₃)₂C(X)CO₂-C₆H₄-OCOC(X)(CH₃)₂、o-, m-, p-XSO₂-C₆H₄-SO₂X (上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

【0070】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体(RuCl₂(PPh₃)₃)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体(FeCl₂(PPh₃)₂)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体(NiCl₂(PPh₃)₂)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体(NiBr₂(PBu₃)₂)も、触媒として好適である。

【0071】この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

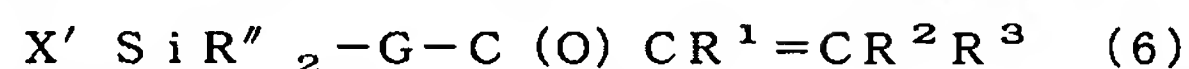
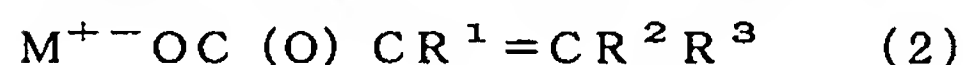
【0072】上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチル

アルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0073】この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

【0074】＜重合体（I）の末端官能基の導入の概要＞以下に、重合体（I）の末端官能基の導入について説明する。本発明において重合体の末端に一般式（1）で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

【0075】①分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式（2）

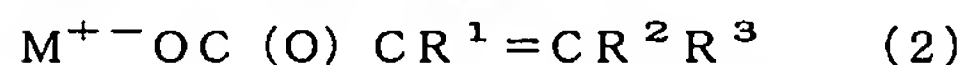


（式中、R¹、R²及びR³は、上述したものと同じである。R''は、炭素数1～14の炭化水素基又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表し、複数のR''は同じでも異なってもよい。X'は加水分解性基を表す。Gは、炭素数1～4のアルキレンオキシド基を表す。）

【0079】本明細書においては、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（II）を、単に重合体（II）で表すことがある。以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

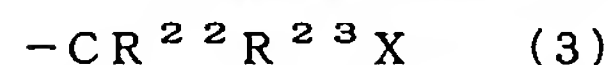
【0080】＜重合体（I）の末端官能基の導入①＞上記①の方法について説明する。

①分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体の末端ハロゲン基を、一般式（2）



（式中、R¹、R²及びR³は、上述したものと同じである。M⁺は、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。）で示される化合物で置換することによる方法。

【0081】分子鎖末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体のハロゲン含有末端は、好ましくは、一般式（3）で表わされる構造のものである。

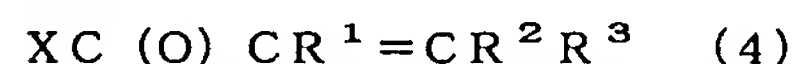


（式中、R^{2 2}及びR^{2 3}は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合していた基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）

【0082】一般式（3）で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは

（式中、R¹、R²及びR³は、上述したものと同じである。M⁺は、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。）で示される化合物で置換することによる方法。

【0076】②分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式（4）で示される化合物との反応による方法。



（式中、R¹、R²及びR³は、上述したものと同じである。Xは、塩素、臭素又は水酸基を表す。）

【0077】③分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式（5）で示される化合物との反応による方法。



（式中、R¹、R²及びR³は、上述したものと同じである。Qは、炭素数2～20の2価の有機基を表す。）

【0078】④少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体（II）に、一般式（6）で表わされるケイ素化合物を反応させる方法。

は、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

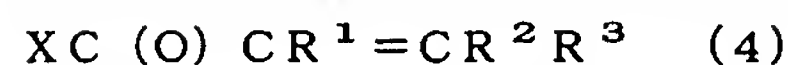
【0083】一般式（2）中のM⁺はオキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属又は4級アンモニウムイオンを表す。アルカリ金属イオンとしては、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。

【0084】一般式（2）のオキシアニオンの使用量は、一般式（3）のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは100℃以下、更に好ましくは室温で行う。

【0085】＜重合体（I）の末端官能基の導入②＞上記②の方法について説明する。

②分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般

式(4)で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上述したものと同一である。 X は、塩素、臭素又は水酸基を表す。)

【0086】分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合す

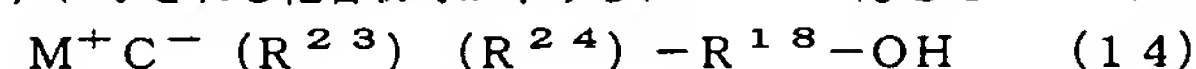


(式中、 R^{15} は炭素数1~20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{16} は $-C(O)O-$ (エステル基)、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 R^{17} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{16} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{16} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

【0088】なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0089】(b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0090】このような化合物としては特に限定されないが、一般式(13)に示される化合物等が挙げられ



(式中、 R^{18} は上述したものと同様である。 R^{23} および R^{24} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{23} および R^{24} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{23} および R^{24} としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が特に好ましい。)

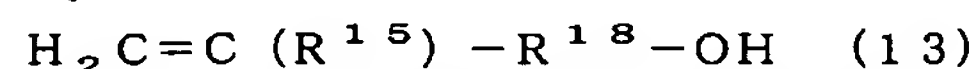
【0094】(e)原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)等で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレ

る方法等により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、上述した水酸基を有する開始剤を用いる方法の他に、以下のような方法が例示される。

【0087】(a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式(12)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



る。



(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

【0091】上記一般式(13)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

【0092】(c)特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(2)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0093】(d)原子移動ラジカル重合により得られる一般式(3)で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(14)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

ートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0095】(f)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)等で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(15)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(16)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)



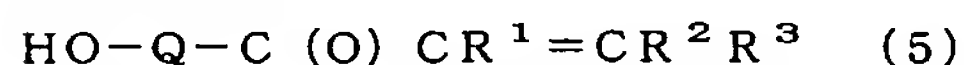
(式中、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。)

【0096】本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好まし

い。また(c)～(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

【0097】<重合体(I)の末端官能基の導入③>上記③の方法について説明する。

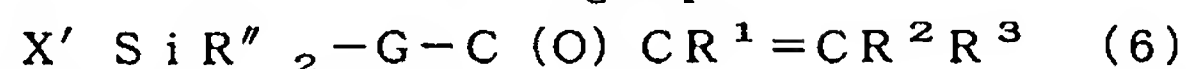
③分子鎖末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させた後、未反応の残存イソシアネート基と、一般式(5)で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上述したものと同一である。Qは、炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

【0098】一般式(5)中、Qとしては特に限定されないが、 $-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、1～20の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ (nは1～20の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}-$; $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-$ (nは、1～19の整数を表す。); $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{OC}(\text{O})-$; $-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-$ (m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。); $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_m-$ (m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。); $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 等が挙げられる。

【0099】また、Qは、ベンゼン環を含んでもよい。この場合の具体例としては、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4$



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上述したものと同一である。 R'' は、炭素数1～14の炭化水素基又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の R'' は同じでも異なってもよい。 X' は加水分解性基を表す。Gは、炭素数1～4のアルキレンオキシド基を表す。)

$o-\text{CH}_2-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、0～14の整数を表す。); $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、0～14の整数を表す。); $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、0～13の整数を表す。); $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、0～13の整数を表す。); $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ (nは、0～12の整数を表す。)等が挙げられる。

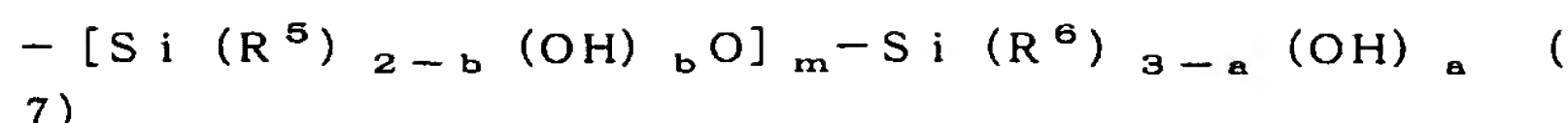
【0100】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物; 等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0101】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0102】<重合体(I)の末端官能基の導入④>上記④の方法について説明する。

④少なくとも一つの分子鎖末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)に、一般式(6)で表わされるケイ素化合物を反応させる方法。

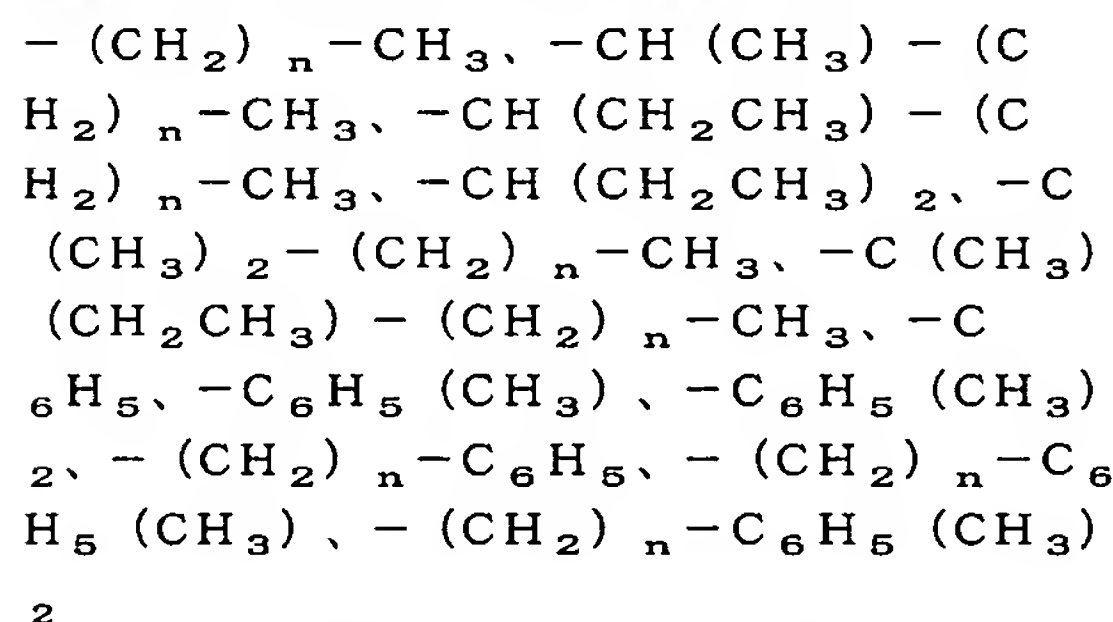
【0103】以下に、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)〔以下、単に重合体(II)ともいう〕について説明する。重合体(II)のシラノール基は、限定はされないが、一般式(7)で示されるものが例示される。



(式中、 R^5 および R^6 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^5 または R^6 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。) 限定はされないが、一般式

(7)において $m=0$ であるシラノール基が好ましい。

【0104】 R^5 および R^6 の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。

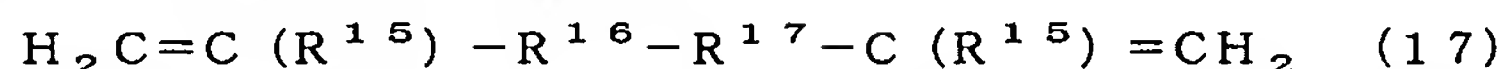


(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

【0105】重合体(II)のシラノール基としては、さらに具体的には、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 基が好ましい。

【0106】以下に少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(II)の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール含有重合体の適当な合成法については、Advances in Inorganic Chemistry vol. 42, p. 142 (1995)のP. D. Lickissの論文を参照できる。

【0107】基本的には、重合体(II)は、限定はされないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになん



(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{16} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $o-$, $m-$ もしくは p -フェニレン基を表す。 R^{17} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{16} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{16} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)

【0114】上記一般式(17)における R^{17} としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $o-$, $m-$, p -フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ や $-\text{O}-\text{C}$

らかの方法でアルケニル基を末端に導入し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

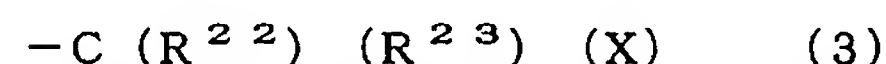
【0108】この工程について詳細に説明する。

アルケニル基導入

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、上述したアルケニル基を有する開始剤を用いる方法の他に、以下の(A)~(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

【0109】(A)ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

【0110】(B)ハロゲン基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲン基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式(3)で示されるものが好ましい。



(式中、 R^{22} および R^{23} はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

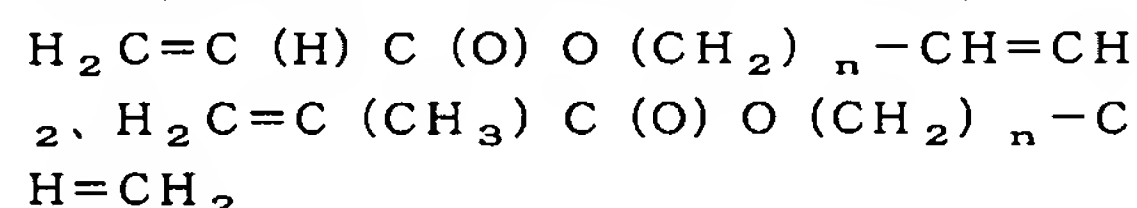
【0111】(C)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

【0112】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(A-a)~(A-b)の方法などを挙げることができる。

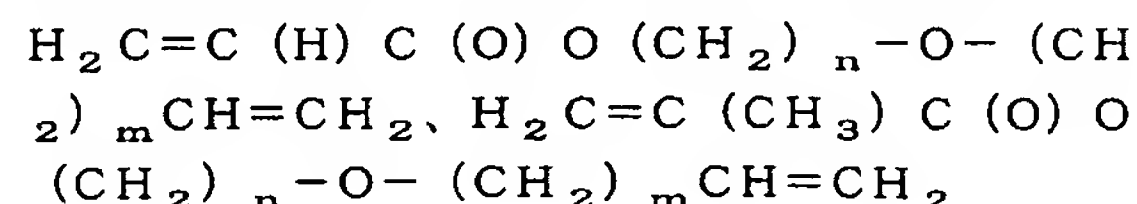
【0113】(A-a)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(17)等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

H_2 -等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

【0115】上記一般式(17)の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のものが好ましい。



上記の各式において、 n は0~20の整数を表す。



上記の各式において、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数を表す。

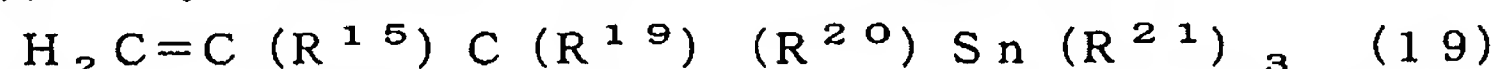
$o-$, $m-$, $p-$ ジビニルベンゼン、 $o-$, $m-$, $p-$
 $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH=CH_2$ 、 $o-$,
 $m-$, $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH_2CH=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2CH=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2CH_2CH=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-C(CH_3)=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2CH=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2CH_2CH=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-OCH_2CH=CH_2$ 、 $o-$,
 $H_2C=C(R^{15})-R^{18}-C(R^{15})=CH_2$ (18)

(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{18} は1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

【0119】上記一般式(18)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

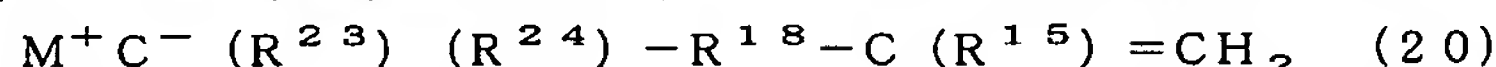
【0120】上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

【0121】上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンを



(式中、 R^{15} は上述したものと同様である。 R^{19} および R^{20} は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。 R^{21} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。)

【0125】上記一般式(19)の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n -オクチル)錫、アリルトリ(シ



(式中、 R^{15} 、 R^{18} は上述したものと同様である。 R^{23} および R^{24} は、ともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、又は一方が上記電子吸引基で他方が水素又は炭素数1～10のアルキル基若しくはフェニル

$m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)=CH_2$ 、 $o-$, $m-$, $p-H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-OCH_2CH_2CH=CH_2$
 上記の各式において、 C_6H_4 はフェニレン基を表す。

【0116】なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0117】(A-b)リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を過剰量反応させる方法。

【0118】このような化合物としては特に限定されないが、一般式(18)に示される化合物等が挙げられる。

アルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)～(B-d)の方法などを挙げることができる。

【0122】(B-a)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

【0123】このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式(3)のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

【0124】アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式(19)で示される化合物が好ましい。

クロヘキシル) 錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

【0126】(B-b)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(20)等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

基を表す。 R^{23} および R^{24} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ

基)等が挙げられる。置換基Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。R^{2 3}およびR^{2 4}としては、-CO₂R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。M⁺はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

【0127】アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0128】上記一般式(20)のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

【0129】一般式(20)のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

$H_2C=CH-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2CH_3)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2CH_3)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C(O)CH_3)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(CN)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(CN)_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(CN)_2$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nNO_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2NO_2$ 、o-, m-, p- $H_2C=C$

$H-C_6H_4-CH_2CH_2NO_2$ 、 $H_2C=CH-C_6H_5$ 、 $(CO_2C_2H_5)$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$)

上記式中、nは1~10の整数を表す。

【0130】上記化合物からプロトンを引き抜き一般式(20)のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

【0131】塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1~1.2当量である。

【0132】上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0133】上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリ

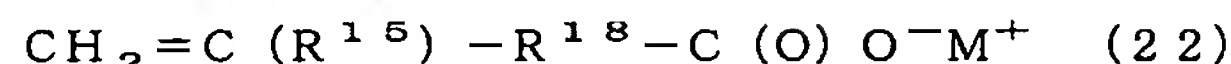
ル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0134】上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式(20)で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式

(3)のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0135】(B-c)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

【0136】金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副



式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。

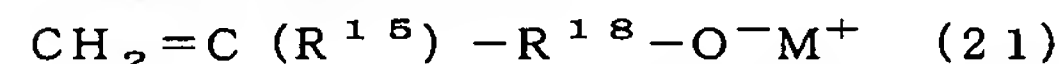
【0138】一般式(21)および(22)で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のような化合物：

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (n は、2～20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、2～20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (m 及び n は、同一又は異なって、0～19の整数を表す。)、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-$

反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0137】(B-d)重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(21)等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式

(22)等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^{15} 、 R^{18} および M^+ は上述したものと同様である。

OH 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は、0～13の整数を表す。)等のカルボキシル基含有化合物；等が挙げられる。

【0139】上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式(21)あるいは(22)のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式(20)のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

【0140】上記合成法(B)の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d)の方法の中では一般22等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

【0141】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤と

して用いられ、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(3)の構造を有するビニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0142】アルケニル基を有する開始剤としては、既に述べたものを好適に使用することができる。

【0143】この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0144】末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-

ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0145】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

【0146】上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(C-a)~(C-d)の方法などを挙げることができる。

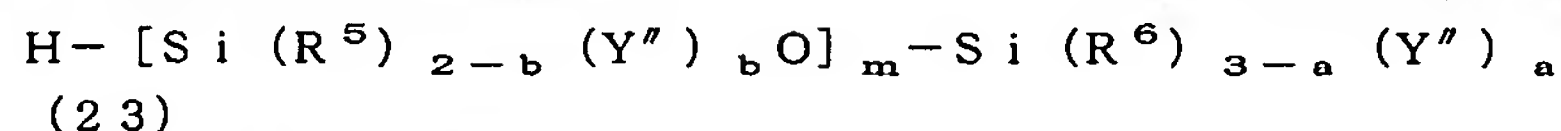
【0147】なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、既に述べた方法により得ることができる。

【0148】(C-a)水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物と反応させる方法。

【0149】(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

【0150】(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0151】(C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアル



(式中、 R^5 および R^6 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{Si}-$

(R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^5 または R^6 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y'' は水酸基以外の加水分解性基を示す。 a は0, 1, 2, または3を、また、 b は0, 1, または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)この内、 $m=0$ のものが好ましい。

【0154】 Y'' としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

【0155】このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロシラン、特にクロロジメチルシランが好ましい。

【0156】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量用いるのが好ましい。

【0157】ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

【0158】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキサン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキ

ケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

【0152】ヒドロシリル化反応

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

【0153】加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式(23)で示される化合物が挙げられる。

シド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0159】また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

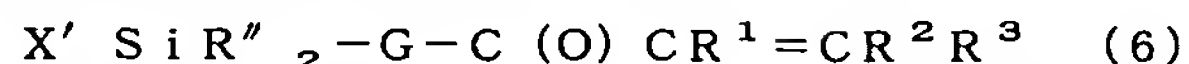
【0160】ヒドロシリル化反応は無溶媒でおこなってもよいし、溶媒を用いておこなうことも可能である。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるため好ましくない。

【0161】ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は0~250℃、好ましくは、20~150℃、最も好ましくは40~120℃で行われる。

【0162】＜加水分解反応＞上記のようにして製造された重合体の末端の、加水分解性基を有するシリル基の加水分解反応により、シラノール基を有する重合体を得ることができる。

【0163】加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、Pd/C触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる（J. Org. Chem., 31, 885 (1966)）、あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることができる。

【0164】加水分解性基がハロゲン基、特に塩素であ



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、上述したものと同じである。 R'' は、炭素数1～14の炭化水素基又は炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を表し、複数の R'' は同じでも異なってもよい。 X' は加水分解性基を表す。 G は、炭素数1～4のアルキレンオキシド基を表す。）

【0166】一般式（6）において、限定はされないが、 G は $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ および $-CH_2CH(CH_3)CH_2O-$ から成る群より選択される式により表されるものが好ましい。

【0167】この反応において、 X' は重合体（II）のシラノール基と縮合してシロキサン（即ち、 $Si-O-Si$ ）結合を形成することができ、また加水分解して $SiOH$ 基を形成することができる基である。そして一般式（6）で表される化合物又はその加水分解物は、重合体（II）の $SiOH$ との縮合反応によりシロキサン結合を形成する。 X' 基は重合体（II）を製造するために使用された加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物に関して前述した加水分解性基より選択されるものであり、 X' は塩素であることが好ましい。

【0168】この反応は典型的に有機溶媒溶液（例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、クロロホルム、トルエン、ヘキサン、またはそれらの混合物）の中で行われる。この縮合のため用いられる反応温度は個々の X 基に依存する。何故ならばある種の X 基は室温で容易に反応するが、他の種の場合は反応を完結するために高い温度をあるいは縮合触媒をさえ必要とするからである。その要求される特定の組み合わせは当業者の知識の範囲内にあり、型どおりの実験により最適の組み合わせを容易に決定することができる。 X' は塩素であることが好ましく、かつその後の反応は副生物として生じる塩酸を中和するために一般に酸受容体、例えば、ピリジン、トリエチルアミンおよびジブチルアミンの存在で行われる。この実施態様において、反応温度は好ましくは0～100℃である。

【0169】＜＜硬化性組成物の説明＞＞以下に本発明の第二である硬化性組成物について説明する。本発明の末端に少なくとも一つの一般式（1）で表わされる基を

る場合には、限定はされないが、加水分解は一般に0～60℃において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

【0165】一般式（1）で表される基の導入

本発明の少なくとも一つの末端に一般式（1）で表される基を有するビニル系重合体は、上記のように製造された少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（II）と、一般式（6）で表わされるケイ素化合物、を反応させることにより製造することができる。

有する重合体（I）は硬化性組成物になりうる。これらの硬化性組成物は熱、可視光または紫外線への露出等により硬化される。一般式（1）で表される基が桂皮酸系基の場合、無触媒でも光照射等により二量化反応を起こすことができるので、触媒の添加は必須ではないが、触媒としては、例えば光重合開始剤や熱重合開始剤が好ましい。また、必要に応じて増感剤等の助触媒を使用してもよい。一般式（1）で表される基が共役ジエン系基の場合も、無触媒でも加熱等により架橋反応を起こすことができるので同様である。

【0170】＜光重合開始剤＞本発明の硬化性組成物に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3,9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス（4-ジメチルアミノフェニル）ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0171】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500nmの

領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に記載されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0172】光重合開始剤は、所望の硬化速度を得るのに十分な量で使用する。使用量が少なすぎると、望ましい以上の長い硬化を要する。光開始剤の使用量が多すぎると、硬化性組成物の物理的および機械的性質が劣化する。好適量は、限定はされないが、本発明の重合体

(I) 100重量部あたりで光開始剤0.25~0.5部である。

【0173】本発明の硬化性組成物において、光重合開始剤は例えば紫外線により反応して、重合体(I)の架橋反応を引き起こすラジカルを生成する。例えば、紫外線及び光重合開始剤により生成したラジカル同士が反応して、架橋が形成される。

【0174】<熱重合開始剤>本発明に用いられる熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化剤、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が含まれる。

【0175】適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0176】適切な過酸化剤開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0177】適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0178】適切なレドックス(酸化還元)開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化剤と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0179】他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

【0180】好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化剤系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート)、tert-ブチルパーオキシピバレート、及びジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

【0181】本発明に用いられる熱重合開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、本発明の少なくとも一つの末端に一般式(1)で表わされる基を有する重合体及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。

【0182】<モノマー/オリゴマー>本発明の硬化性組成物は、基本的に上記成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目的に応じて、重合性のモノマー及び/又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、一般式(I)で表される基、(メタ)アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体中の官能基と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、一般式(I)で表される基、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、一般式(1)で表わされる基やアクリル官能性基を持つものが好ましい。

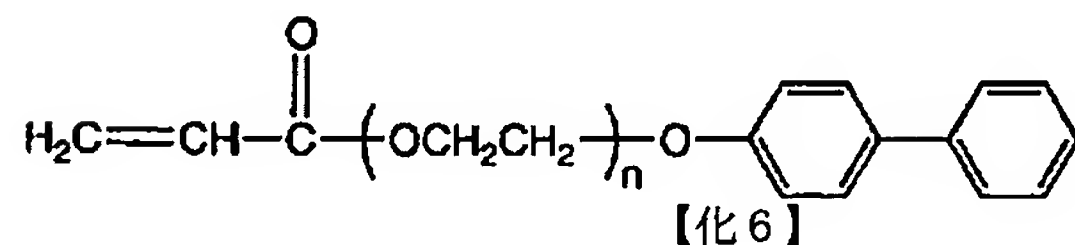
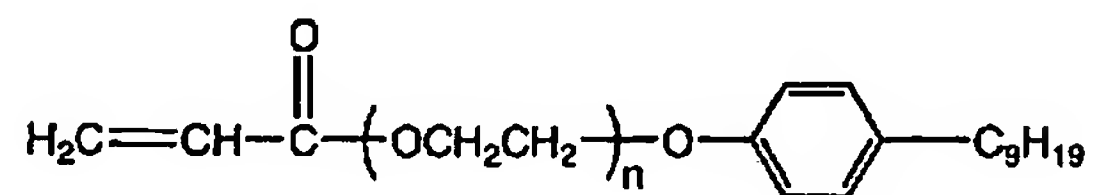
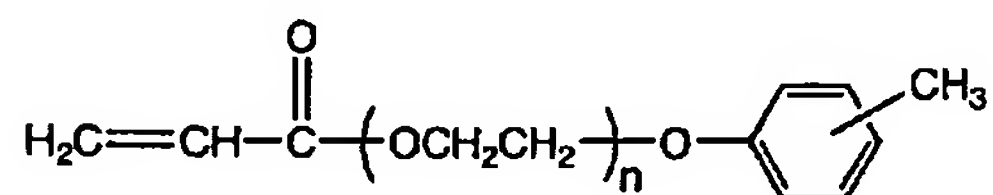
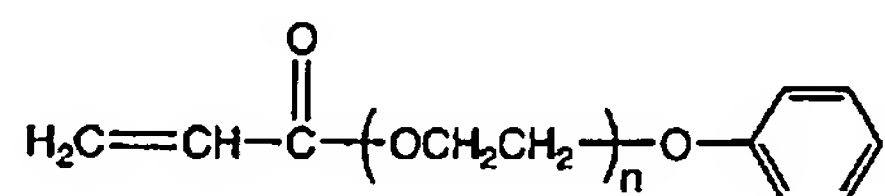
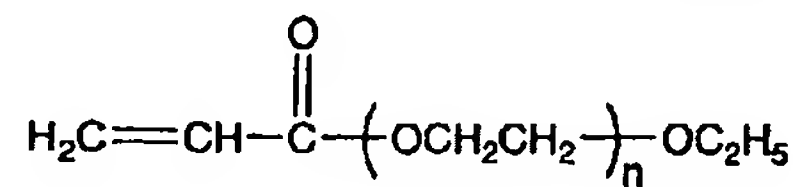
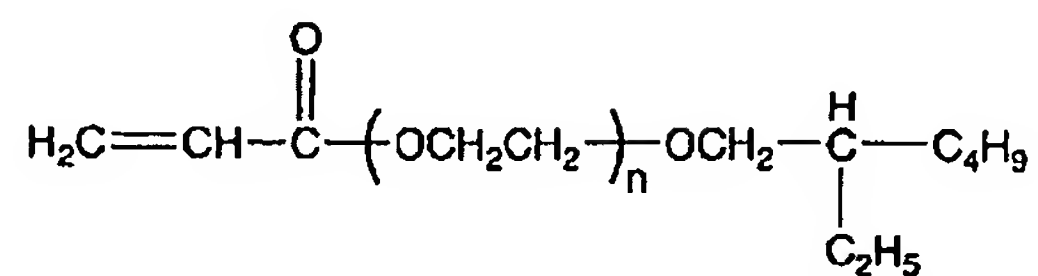
【0183】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーな

どが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物な

どを挙げることができる。また、以下に示す化合物も好ましいものである。

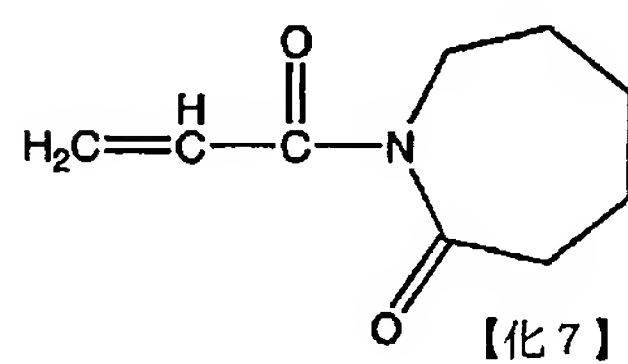
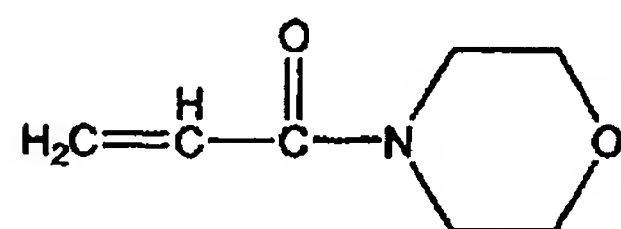
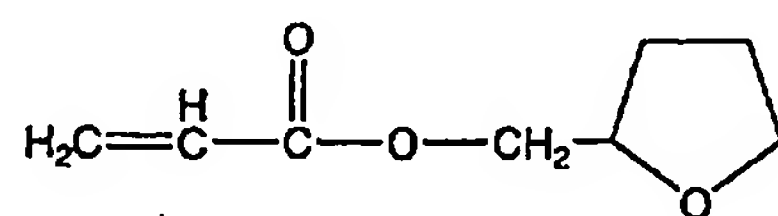
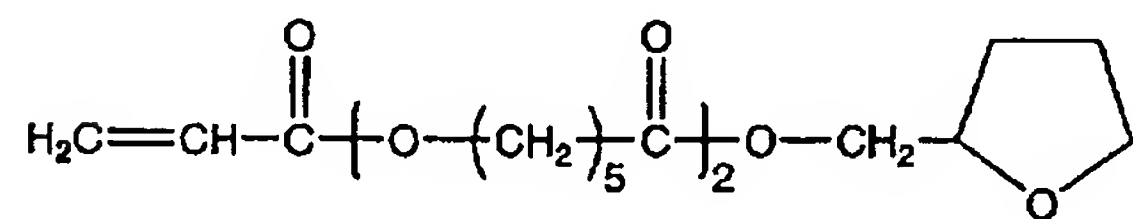
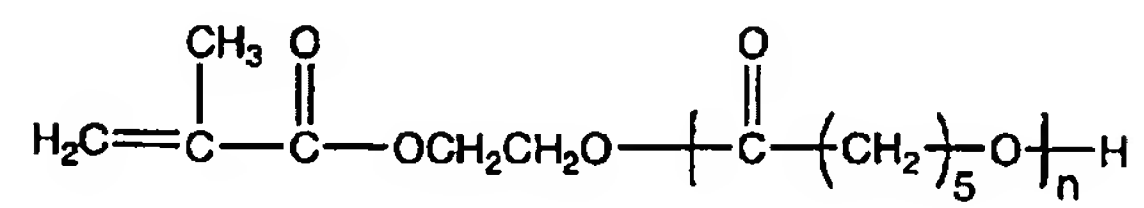
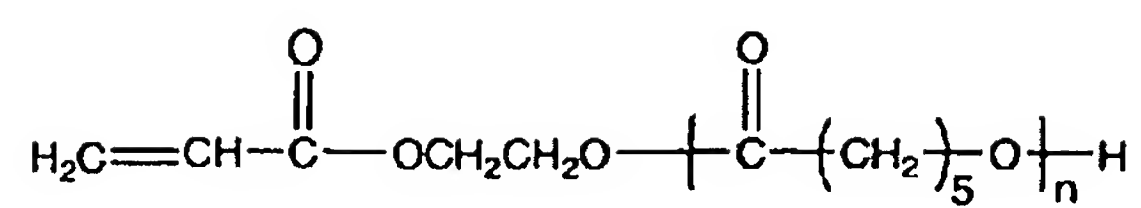
【0184】

【化5】



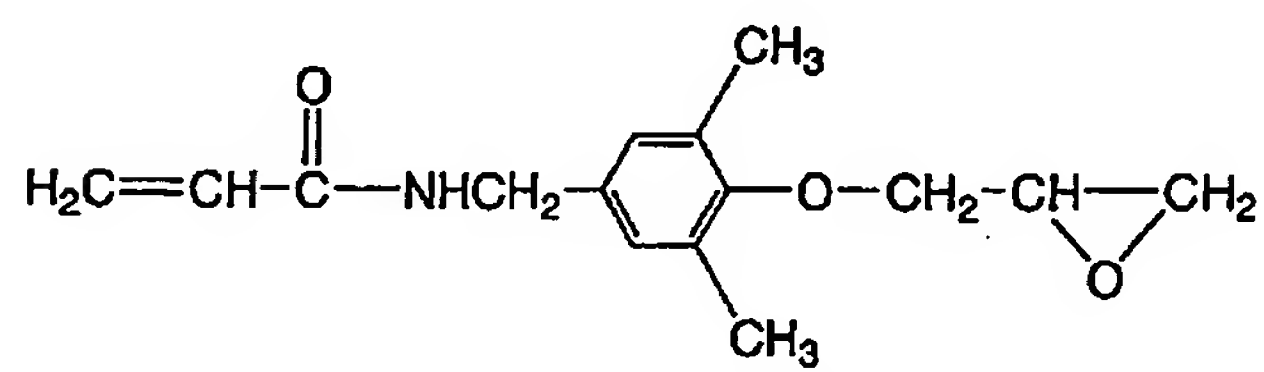
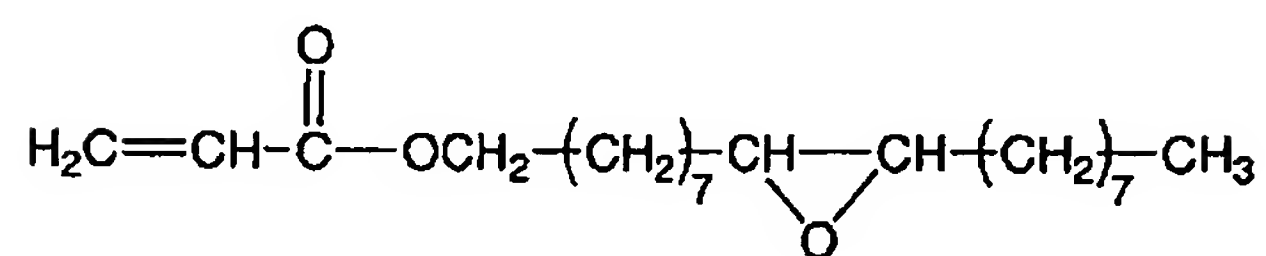
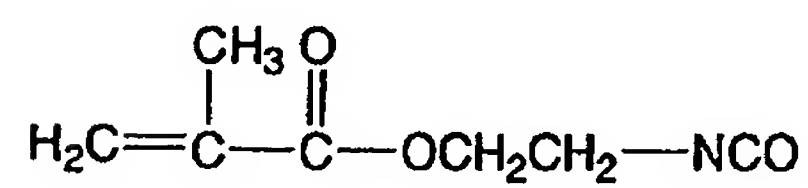
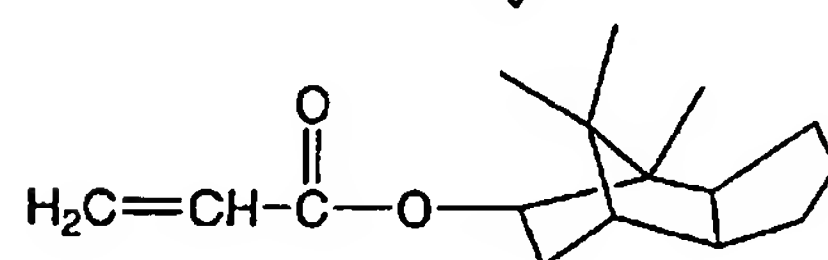
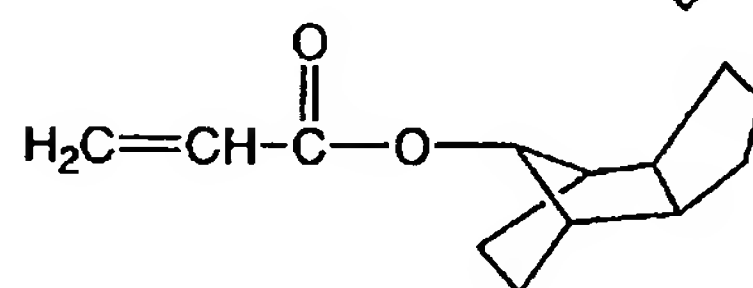
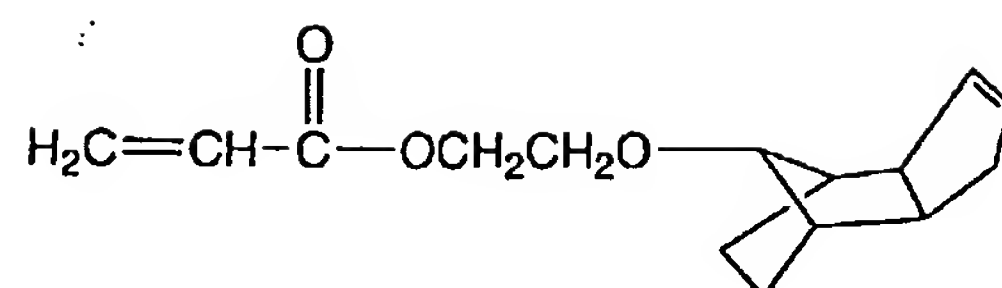
【化6】

【0185】



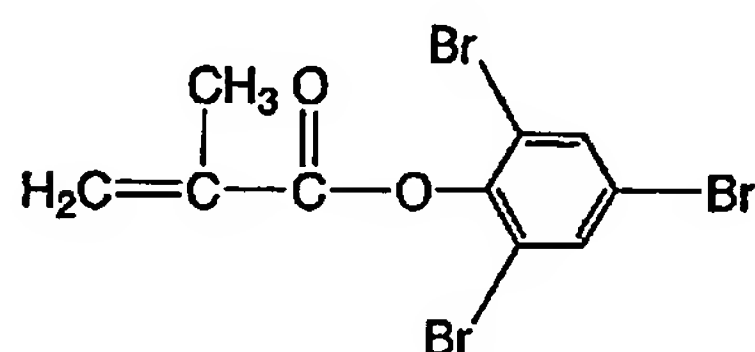
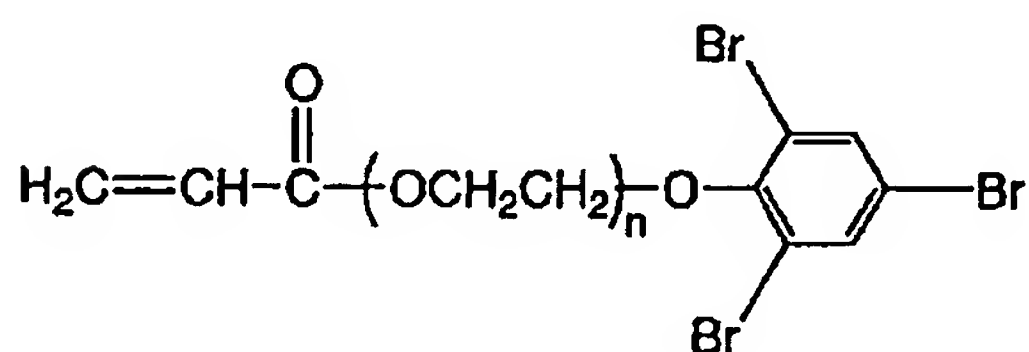
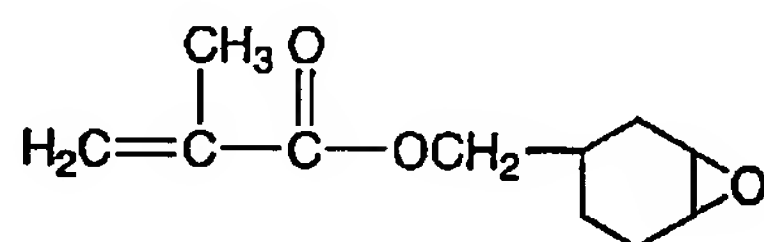
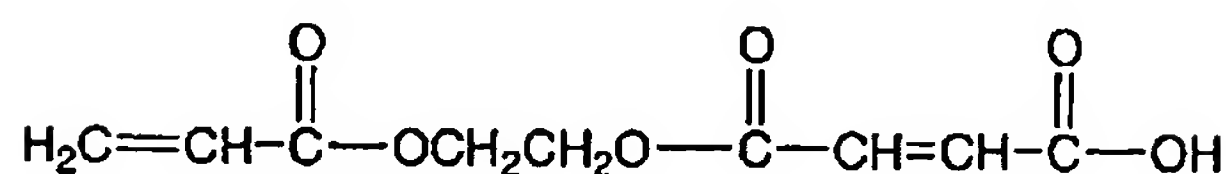
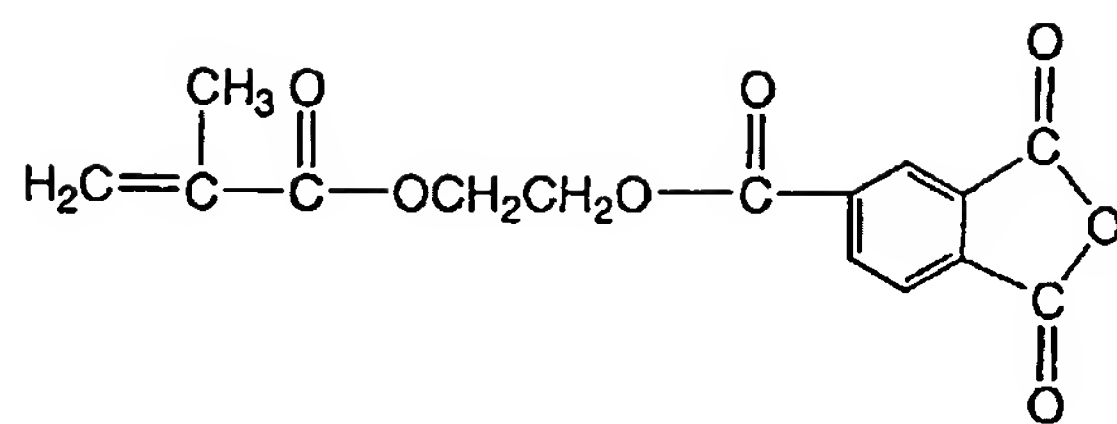
【0186】

【化7】



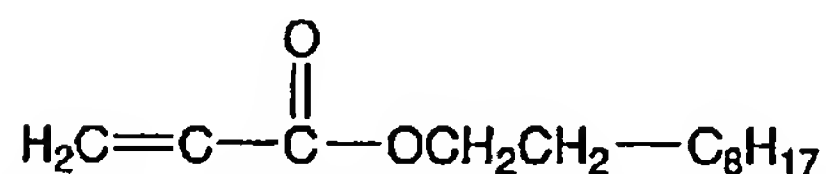
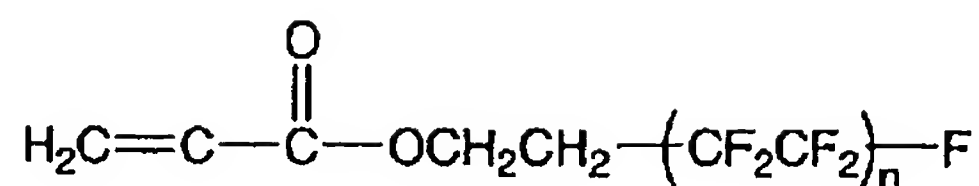
【0187】

【化8】



【0188】

【化9】



【0189】スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0190】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキ

シエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0191】オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソ

ホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等) から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート(ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等)を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0192】更に、添加するモノマーやオリゴマーとしては、特表平10-508642号公報で開示されている3-アリアルアクリル酸類も好ましい。これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により適切なものが選択される。

【0193】また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0194】<添加物>硬化性組成物の性質を変えるために、追加の成分を添加することができる。硬化性組成物の機械的強度は、強化充填剤の添加によりさらに増強される。強化充填剤としては、例えばシリカやカーボンブラックなどが好ましい。また、クレイおよび炭酸カルシウムなどの増量充填剤；顔料；染料；増粘剤などを添加することもできる。

【0195】<硬化>本発明の硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、光硬化させる場合には、その光重合開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0196】本発明による官能化した硬化性組成物の架橋に必要な紫外線の照射量は多くの可変因子に応じて変化し、従って最適量は実験により決定すべきである。UV光の波長、有機ポリマー上の光活性官能基の量および種類、光開始剤の量および種類およびまた反応器のデザインなどの因子はいずれも、官能化したポリマーの架橋に必要な紫外線の照射量に影響する。

【0197】本発明の硬化性組成物を熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、上記重合体(I)及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃~150℃の範囲内が好ましく、70℃~130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分~10時間の範囲内である。

【0198】<用途>本発明による硬化性組成物は上記のように硬化することにより表面コーティング材料、接着剤またはシーラントとして適している。このようなコーティングはその基体に防水特性を与える。コーティン

グしうる代表的な基体としては、金属、例えば、アルミニウム、スチール、鉄および真鍮、石工材、例えば、コンクリート、大理石および石、セルロース系材料、例えば、紙、綿、ファイバーボード、厚紙、木材、織物または不織布、およびプラスチック、例えば、ポリカーボネートを挙げることができる。

【0199】本発明の硬化性組成物の硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従って、本発明の硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、人工大理石等を挙げることができる。

【0200】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0201】(製造例1) Br基末端ポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

還流管および攪拌機付きの10Lのセパラブルフラスコに、CuBr(28.0g、0.20mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(559mL)を加え、オイルバス中70℃で40分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(1.00kg)、2、5-ジブromoアジピン酸ジエチル(117g、0.325mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(1.7mL、1.41g、8.1mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(4.00kg)を連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(8.5mL、7.06g、0.041mol)を追加した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりBr基末端重合体(重合体[1])を得た。重合体[1]の数平均分子量は19500、分子量分布は1.17であった。

【0202】(実施例1) 末端に桂皮酸エステル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)の合成例

製造例1で得られた重合体[1](10g)、桂皮酸カリウム(0.38g、2.1mmol)、ジメチルアセトアミド(10mL)を50mL反応容器に仕込んだ。窒素気流下、70℃で3時間加熱攪拌した。減圧加熱下で揮発分を除去した後、トルエンで希釈して活性アルミナカラムに通した。トルエンを減圧留去することにより

末端に桂皮酸エステル基（ $-\text{OC}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ）を有するポリ（アクリル酸ブチル）（重合体〔2〕）を得た。重合体〔2〕の数平均分子量は20500、分子量分布は1.19であった。重合体1分子当たり導入された平均の桂皮酸エステル基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

【0203】（実施例2）末端に共役ジエン基を有するポリ（アクリル酸ブチル）の合成例

製造例1で得られた重合体〔1〕（10g）、ソルビン酸カリウム（0.31g、2.1mmol）、ジメチルアセトアミド（10mL）を100mL反応容器に仕込んだ。窒素気流下、室温で24時間攪拌し、更に70℃で2時間加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムに通した後、水洗した。有機層を減圧濃縮することによりソルビン酸由来の構造である共役ジエン基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ）を末端に有するポリ（アクリル酸ブチル）（重合体〔3〕）を得た。重合体〔3〕の数平均分子量は20600、分子量分布は1.20であった。重合体1分子当たり導入された平均の共役ジエン基の数を ^1H NMR分析により求めたところ、2.1個であった。

【0204】（実施例3）硬化物の作成例1

実施例1で得られた重合体〔2〕100部、有機過酸化物パーヘキサ3M（1，1-ジ-（ t -ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；日本油

脂（株）製）2部をよく混合し、反応容器に流し込み、減圧脱泡した。窒素雰囲気下、150℃で5分間加熱することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。硬化物中の未硬化部分をトルエンで抽出し、抽出前後の硬化物の重量変化により硬化物のゲル分率を求めたところ、75%であった。

【0205】（実施例4）硬化物の作成例2

実施例2で得られた重合体〔3〕100部、有機過酸化物パーヘキサ3M（1，1-ジ-（ t -ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン；日本油脂（株）製）2部をよく混合し、反応容器に流し込み、減圧脱泡した。窒素雰囲気下、150℃で15分間加熱することによりゴム弾性を有する硬化物を得た。硬化物中の未硬化部分をトルエンで抽出し、抽出前後の硬化物の重量変化により硬化物のゲル分率を求めたところ、95%であった。

【0206】

【発明の効果】本発明の末端に一般式（1）で表される基を有するビニル系重合体は、末端に高い比率で反応性官能基が導入されているので、熱／光硬化が可能で、コーティング剤等に好適に使用しうる。また、この硬化物は、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 8 F 290/04

C 0 8 F 290/04

299/00

299/00

// C 0 8 F 8/12

8/12

8/42

8/42